PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C04B 28/26, 41/50	A1	<ul> <li>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/01398</li> <li>(43) Internationales         Veröffentlichungsdatum:         14. Januar 1999 (14.01.99)     </li> </ul>
21) Internationales Aktenzeichen: PCT/E 22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juni 1998	P98/038 (23.06.9	DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
<ul> <li>30) Prioritätsdaten: 197 28 088.9 2. Juli 1997 (02.07.97)</li> <li>71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCH AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 (DE).</li> <li>72) Erfinder: SASS, Joachim; In der Rosenau 12, D-5 (DE).</li> </ul>	AFT AU Düsselde	rf .

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABDICHTUNG VON BAUTEILEN DURCH INJEKTION VON GELBILDENDEN WASSER-GLASLÖSUNGEN

#### (57) Abstract

The invention relates to a method for cleaning up components, specially fissured masonry or concrete, wherein at least one hole is made in the masonry or concrete, which cuts the fissure (s) and a packer is introduced into said holes so that a cavity remains in front of the packer, which is connected to the fissure(s), and a gel-forming liquid is injected from the packer into the hollow cavity in front of the packer and into the fissure(s). The inventive method is characterized in that a water glass solution is used as a gel-forming liquid, which is mixed with esters or with an aqueous hardening solution in the packer itself, before being fed into the packer or once it has exited from said packer. Said liquid consists of one or several components: alkali metal aluminate, alkaline earth cation salts, acidic water-soluble salts, glyoxal, organic acids or the compounds thereof, which are capable of bonding hydroxide ions.

#### (57) Zusammenfassung

Verfahren zur Sanierung von Bauteilen, beispielsweise von rissigem Mauerwerk oder Beton, wobei man mindestens eine Bohrung in das Mauerwerk oder in den Beton einbringt, die den oder die Risse schneidet, in die Bohrungen einen Packer so einführt, daß vor dem Packer ein Hohlraum verbleibt, der eine Verbindung zu dem Riß oder den Rissen hat, und aus dem Packer eine gelbildende Flüssigkeit in den Hohlraum vor dem Packer und in den Riß oder die Risse injiziert, dadurch gekennzeichnet, daß als gelbildende Flüssigkeit eine Wasserglaslösung eingesetzt wird, die im Packer selbst, vor dem Einspeisen in den Packer oder beim Austreten aus dem Packer mit Estern oder mit einer wäßrigen Härterlösung vermischt wird, die eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält: Alkalimetall-Aluminat, Salze von Erdalkalimetall-Kationen, saure wasserlösliche Salze, Glyoxal, organische Säuren oder deren Verbindungen, die Hydroxidionen zu binden vermögen.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Prankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	L.V	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Paso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Verfahren zur Abdichtung von Bauteilen durch Injektion von gelbildenden Wasserglaslösungen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abdichtung von Bauteilen wie beispielsweise von rissigem Mauerwerk oder Beton, wobei man die Risse mit einer gelbildenden Wasserglas/Härterlösung ausfüllt.

Durch Risse in Mauerwerk oder in Beton können einerseits Wasser und gegebenenfalls Schadstoffe in das Innere von Gebäuden eindringen. Diese Gefahr besteht beispielsweise bei Fundamenten, die gegen Stau- oder Druckwasser abdichten sollen. Ein weiteres Beispiel sind Staumauern, bei denen durch Risse Wasser in das Innere des Bauwerks dringen kann. Andererseits wird oft Mauerwerk oder insbesondere Beton verwendet, um Flüssigkeiten und insbesondere Wasser einzuschließen und das unerwünschte Austreten dieser Flüssigkeiten oder ihr Eindringen in den Boden zu verhindern. Ein Beispiel hierfür sind Wasserbauwerke wie Schleusen oder Schiffahrtskanäle, insbesondere wenn diese oberhalb des Umgebungsniveaus verlaufen. Weitere Beispiele sind die Betontassen, die unter und um Tanks mit umweltgefährdenden Flüssigkeiten angebracht sind, sowie die Betonversiegelung von Abfüllstellen für Lastwagen oder Kesselwagen, durch die bei einem Ausslaufen der umzufüllenden Flüssigkeiten deren Eindringen in das Erdreich verhindert werden soll. Schließlich sind gemauerte oder in Beton ausgeführte begehbare Abwasserkanäle zu nennen, bei denen eine Riß-

- 2 -

bildung dazu führen kann, daß schadstoffhaltiges Abwasser in das umgebende Erdreich und schlimmstenfalls in das Grundwasser gelangen kann.

Verfahren zur Sanierung von Rissen in beispielsweise Mauerwerk oder Beton sind in der Praxis bekannt. Dabei werden in die Risse Bohrungen eingebracht. In diese Bohrungen werden Packer eingesetzt, durch die aushärtende Lösungen verpreßt werden. Derartige Packer und zugehörige Pressen werden beispielsweise beschrieben in dem Firmenprospekt "Bausanierungssysteme: Injektionspressen, Packer und Zubehör" der Firma Desoi GmbH, Gewerbestr. 16, D-36148 Kalbach. Dieser Firmenprospekt macht auch Angabe darüber, wie diese Packer zu setzen sind. Ähnliche Injektionssysteme werden auch in dem Firmenprospekt "Der Technologievorsprung mit MC-Injektionssystemen" der Firma MC-Bauchemie, Postfach 23 03 09, D-45071 Essen beschrieben. Gemäß diesem Firmenprospekt lassen sich als Injektionsflüssigkeiten Lösungen von Polyurethanharzen oder Epoxidharzen sowie Zementsuspensionen einsetzen. Diese Injektionsflüssigkeiten haben den Nachteil längerer und nicht exakt einstellbarer Aushärtezeiten. Bei den organischen Harzen ist die Beständigkeit gegenüber mikrobiologischem Angriff zweifelhaft.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Sanierung von rissigen Bauteilen zur Verfügung zu stellen, wobei man in die Risse eine gelbildende Flüssigkeit verpreßt. Dabei sollen Injektionslösungen zum Einsatz kommen, die nach einer einstellbaren Härtezeit im Bereich von wenigen Minuten Hydrogele bilden. Diese Bedingung macht es erforderlich, geeignete Kombinationen von Gelbildner und Härtersubstanzen aufzufinden. Die Gele können je nach erwünschtem Einsatzgebiet als elastische Weichgele oder als feststoffreichere Hartgele vorliegen. Die Mittel sollen ohne gesundheitliche Gefährdung eingesetzt werden können und sich im Erdreich

- 3 -

möglichst umweltneutral verhalten. Beispielsweise sollen sie einen möglichst geringen CSB-Wert aufweisen und keine aggressiven Stoffe wie beispielsweise Kieselfluorwasserstoffsäure enthalten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Abdichtung von Bauteilen, beispielsweise von rissigem Mauerwerk oder Beton, wobei man mindestens eine Bohrung in das Bauteil einbringt, die den oder die Risse schneidet, in die einzelnen Bohrungen einen Packer so einführt, daß vor dem Packer ein Hohlraum verbleibt, der eine Verbindung zu dem Riß oder den Rissen hat, und aus dem Packer eine gelbildende Flüssigkeit in den Hohlraum vor dem Packer und in den Riß oder die Risse injiziert, dadurch gekennzeichnet, daß als gelbildende Flüssigkeit eine Wasserglaslösung eingesetzt wird, die im Packer selbst, vor dem Einspeisen in den Packer oder beim Austreten aus dem Packer mit Estern oder mit einer wäßrigen Härterlösung vermischt wird, die eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält: Alkalimetall-Aluminat, Salze von Erdalkalimetall-Kationen, saure wasserlösliche Salze, Glyoxal, organische Säuren oder deren Verbindungen, die Hydroxidionen zu binden vermögen. Diese gelbildende Flüssigkeit wird im Folgenden auch als "Injektionslösung" bezeichnet.

Demnach bringt man in der Nähe der schadhaften Stellen eine Bohrung so ein, daß diese den Riß oder die Risse schneidet. In diese Bohrung, die ausreichend weit sein muß, führt man einen Packer soweit ein, daß noch eine offene Verbindung zwischen Riß und Bohrung verbleibt.

Dabei besteht der Packer vorzugsweise aus zwei ineinandergesteckten Rohrhülsen (Figur 1). Die innere Rohrhülse (19) hat am oberen Ende ein Außengewinde für eine Flachmutter (17) und ein Innengewinde zur Aufnahme eines Verpreßnippels (16) mit

-4-

einem Ventil, beispielsweise einem Kugelventil. Am unteren Ende hat dieser Packer an seinem Innenrohr einen äußeren Bund (21) als Anschlag für ein Schlauchstück (20). Die äußere Rohrhülse (18) steht auf diesem Schlauchstück auf und wird am oberen Ende durch eine Flachmutter (17) mit dem Innenrohr (19) verbunden. Beim Anziehen dieser Flachmutter verkürzt sich der Weg zwischen dem Bund am Innenrohr und der Unterkante der äußeren Rohrhülse. Dadurch beult sich das Schlauchstück aus und legt sich formschlüssig und abdichtend an die Innenwand des Bohrkanals (11) an.

Derartige Packer sind zur Sanierung von rissigem Mauerwerk oder Beton bekannt (vergleiche den eingangs zitierten Firmenprospekt der Firma Desoi GmbH). Die Abbildung zeigt eine schematische Zeichnung eines derartigen Packers, der sich in einer seitlich angesetzten Bohrung (11) (Sackloch) befindet, die einen zu verpreßenden Riß (14) schneidet. Die Figur 1 zeigt dabei ein denkbares Anwendungsbeispiel des erfindungsgemäßen Sanierungsverfahrens: Dabei soll Beton oder Mauerwerk (15) saniert werden, der oder das auf der einen Seite dem anstehenden Boden (12) an- oder aufliegt. Die andere Seite grenzt an Luft. An der Luftseite wird der Riß (14) verdämmt, beispielsweise mit einem schnell abbindenden Haftmörtel (10). Hierdurch wird verhindert, daß die gelbildende Wasserglas/Härtelösung in den Luftraum austritt. Am anderen Rißende kann die Injektionslösung in das anstehende Erdreich eindringen, wodurch die abdichtende Wirkung verstärkt wird (13). Die Injektionslösung wird solange verpreßt, bis sich ein bestimmter vorzugebender Druck aufbaut. Dabei soll der Druck der Festigkeit des Bauteils angepaßt werden. Das Ende der Injektion wird durch einen Druckanstieg angezeigt.

In dem gezeigten Beispiel weist der Packer einen einzigen Verpreßnippel auf. Demnach müssen Wasserglas- und Härterlösung vor Einpressen in den Nippel miteinander

- 5 -

vermischt werden. Über den Nippel erfolgt die Verpressung des Injektionsmittels in das teilweise geschlossene Hohlraumsystem Sackloch/Riß. Dabei werden Sackloch, Riß und bereichsweise das angrenzende Bodenmaterial verfüllt. Vorzugsweise verbleibt der Packer nach der Injektion im Sackloch bzw. wird mit der Trennschleifscheibe abgeschnitten. Das verbleibende Loch und der Rest des Packers werden mit Mörtel beigeputzt.

Man kann jedoch auch einen Packer verwenden, der zwei getrennte Zufuhrleitungen für die Wasserglas- und die Härterlösung aufweist. Ein derartiger Packer ist in Figur 2 wiedergegeben. Die Wasserglas- und die Härterlösung vermischen sich in diesem Fall erst beim Austritt aus dem Packer in das Bohrloch. Durch eine geeignet ausgebildete Mischdüse am Austritt des Packers kann das Vermischen verbessert werden. In dieser Ausführungsform ist gewährleistet, daß keine Injektionslösung innerhalb des Packers aushärtet. Im einfachsten Fall genügt eine Scheibe (22) mit zwei Bohrungen, aus denen die beiden Lösungen in den Bohrkanal (11) austreten und sich hierbei vermischen.

Selbstverständlich ist es bei erforderlichen flächigen Abdichtungen möglich und empfehlenswert, nicht mit einer einzigen Bohrung und mit einem einzigen Packer, sondern mit mehreren zu arbeiten.

Als Wasserglaslösungen kann man Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösungen einsetzen. Aus Kostengründen sind Natriumwasserglaslösungen bevorzugt. Diese weisen auch ein günstigeres Viskositätsverhalten auf als Kaliumwasserglaslösungen. Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Wasserglaslösungen weisen vorzugsweise einen Feststoffanteil im Bereich von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 25 Gew.-%, auf. Feststoffgehalte im oberen Bereich sind insbesondere dann bevorzugt,

-6-

wenn sich hinter dem Riß im Erdreich durch Auswaschen bereits eine Kaverne gebildet hat, die mit dem aus der Injektionslösung entstehenden Gel aufgefüllt werden soll. Der Feststoffanteil ist nach oben jedoch durch die Viskosität der Lösung und die möglicherweise zu rasch erfolgende Gelbildung begrenzt. Lösungen mit geringerem Feststoffanteil werden bevorzugt dann eingesetzt, wenn die Lösung hinter dem Riß in lokkeren Boden eindringen soll. Die Wasserglaslösungen weisen vorzugsweise ein Molverhältnis von SiO2:M2O, M = Alkalimetall (= Modul) im Bereich von etwa 2 bis etwa 5 auf. Module an der unteren Grenze dieses Bereichs und darunterliegende haben den Nachteil, daß sie sehr stark alkalische Wassergläser beschreiben. Dies kann bei der erfindungsgemäßen Verwendung einen starken Alkalieintrag in den Boden zur Folge haben und erfordert die Verwendung größerer Mengen Härtersubstanzen. Module im oberen Bereich beschreiben siliciumreiche Wassergläser, die weniger stark alkalisch sind und die mit geringeren Härterzusätzen zur Gelbildung zu bringen sind. Mit steigendem Modul erhöht sich jedoch bei gleichem Feststoffgehalt der Lösung die Viskosität, so daß das Umpumpen dieser Wasserglaslösungen zunehmend schwieriger wird. Wasserglaslösungen mit Modulen im Bereich von etwa 2,7 bis 4,2 stellen einen guten Kompromiß zwischen den unterschiedlichen Anforderungen dar und sind daher bevorzugt.

Härtersubstanzen, die eine Alkalimetallsilicatlösung in ein Hydrogel überführen, sind in großer Anzahl bekannt. Ihre Wirkung kann einmal darin bestehen, daß Härterbestandteile zusammen mit Silicationen schwer lösliche Niederschläge bilden, die die Wasserglaslösung zu einem Gel umwandeln. Beispiele hierfür sind Alkalimetallaluminatlösungen, beispielsweise Natriumaluminatlösungen, die beim Vermischen mit Wasserglaslösung ein Alumosilicatgel bilden. Ähnlich reagieren Erdalkalimetall-Kationen, bei denen das Ausfällen von schwerlöslichen Erdalkalimetallsilicaten die Gelbildung

-7-

hervorrufen. Zum andern kann der Gelbildungsmechanismus jedoch auch darauf beruhen, daß die Härtersubstanzen Hydroxidionen der alkalischen Wasserglaslösung binden. Hierdurch erniedrigt sich der pH-Wert der Silicatlösung, was zum Ausfällen gelbildender Kieselsäure führt. In dieser Weise wirken wasserlösliche Salze, die noch saure Wasserstoffionen enthalten. Beispiele derartiger saurer wasserlöslicher Salze, die im Sinne der Erfindung als Härter einsetzbar sind, sind Hydrogenphosphate, Dihydrogenphosphate, Hydrogensulfate und/oder Hydrogencarbonate. Aus der letzten Gruppe sind besonders Hydrogencarbonate geeignet.

Als Härtersubstanzen, die durch Binden von Hydroxidionen zur Bildung von Kieselsäuregelen aus Wasserglaslösungen führen, können jedoch auch organische Säuren oder deren Verbindungen, die Hydroxidionen zu binden vermögen, eingesetzt werden. Derartige Substanzen kommen dann in Frage, wenn der hierdurch bedingte CSB-Gehalt der Injektionslösung als nicht problematisch für den gegebenenfalls anstehenden Boden angesehen wird. Beispiele derartiger Verbindungen sind Carbonsäureester oder Kohlensäureester, aus denen durch Hydrolyse in der alkalischen Wasserglaslösung die freie Säure entsteht, die ihrerseits Hydroxidionen bindet. Um die CSB-Belastung zu begrenzen, setzt man vorzugsweise Ester niederer Alkohole, insbesondere Ethylester, ein. Alternativ lassen sich Ester mehrwertiger Alkohole mit kurzketteigen Carbonsäuren einsetzen, beispielsweise Essigsäureester von Glykol oder Glycerin. Glycerintriacetat ist ein bevorzugtes Beispiel. Als bevorzugte Härtersubstanz kommt weiterhin Glyoxal in betracht, das aufgrund seines geringen Molekulargewichts zu einer besonders geringen CSB-Belastung führt. Seine Wirkung beruht darauf, daß es sich in der alkalischen Wasserglaslösung nach einer bestimmten Zeit zu Hydroxyessigsäure umlagert, die ihrerseits Hydroxidionen bindet. Hydroxyessigsäure stellt eine natürlich vorkommende Substanz dar, deren biologischer Abbau keine Probleme bereitet. Mi-

-8-

schungen unterschiedlicher organischer Härtersubstanzen, beispielsweise eine Mischung von Glycerintriacetat und Propylencarbonat, können zu besonders günstigen Gelbildungszeiten führen.

Verwendet man als Härterlösung eine Alkalimetall-Aluminatlösung, so wählt man deren Konzentration und Menge vorzugsweise so, daß in der vermischten Wasserglas/Härterlösung das Molverhältnis SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich von etwa 5 bis etwa 100 liegt.

Die Konzentrationen der Wasserglas- und der Härterlösung sowie deren Mischungsverhältnis stellt man vorzugsweise so ein, daß das Verhältnis des Feststoffgehalts der Wasserglaslösung zum Wirkstoffgehalt der Härterlösung im Bereich von etwa 100:2 bis 100:100 liegt und daß der gesamte Feststoffanteil der vermischten Wasserglas- und Härterlösung im Bereich zwischen etwa 2 und etwa 50 Gew.-% liegt. Dabei sind für Hartgele Gewichtsverhältnisse des Feststoffgehalts der Wasserglaslösung zum Wirkstoffgehalt der Härterlösung im Bereich von etwa 100:2 bis etwa 100:50, für Weichgele Gewichtsverhältnisse von etwa 100:10 bis etwa 100:100 bevorzugt. Unter Wirkstoffgehalt der Härterlösung wird bei Lösungen salzartiger Härter der Feststoffgehalt verstanden. Bei organischen, insbesondere bei Raumtemperatur flüssigen Härtern ist hiermit der Anteil der organischen Komponente gemeint, der bei reinen Estern 100 % beträgt. Durch das Verhältnis des Feststoffgehalts der Wasserglaslösung zum Wirkstoffgehalt der Härterlösung läßt sich die Zeit bis zum Eintritt der Gelbildung einstellen. Je geringer dieses Verhältnis ist, desto rascher tritt die Gelbildung ein. Dabei hängt die Zeit bis zum Eintritt der Gelbildung auch vom Modul der Wasserglaslösung sowie von der chemischen Natur der Härterlösung ab und muß für die jeweilige Kombination experimentell bestimmt werden. Durch Variation dieser Parameter läßt sich die Zeit bis

-9-

zur Gelbildung an die erwünschte Verarbeitungszeit anpassen. Hierfür kann es beispielsweise günstig sein, eine Kombination unterschiedlicher Härter einzusetzen, die sich in ihrer Reaktionszeit unterscheiden. Ein Beispiel hierfür ist die Kombination des eher langsam reagierenden Glyoxals mit dem eher schnell reagierenden Natriumhydrogencarbonat. Generell läßt sich die Gelbildung bei Verwendung von Estern als Härter durch Zusatz saurer Salze beschleunigen.

Unabhängig von der gewählten Härtersubstanz wählt man die Konzentrationen der jeweiligen Lösungen derart, daß die Wasserglas/Härterlösung nach dem Vermischen eine SiO<sub>2</sub>-Konzentration im Bereich von etwa 1 bis etwa 30 Gew.-% aufweist. Dabei sind für Weichgele SiO<sub>2</sub>-Gehalte von etwa 5 bis etwa 10 Gew.-%, für Hartgele von etwa 20 bis etwa 30 Gew.-% bevorzugt. Bei geringeren Konzentrationen ist die Gelbildung nicht mehr gewährleistet, bei höheren Konzentrationen wird die Verarbeitung wegen der hohen Viskosität und der gegebenenfalls sehr raschen Gelbildung zunehmend schwieriger. Konzentrationen am unteren Ende des Bereichs wählt man jedoch vorteilhafterweise dann, wenn die Risse eng sind und/oder die Injektionslösung in wenig poröses Erdreich eindringen soll. Konzentrationen im oberen Bereich sind bevorzugt, wenn die Risse etwa 1 bis etwa 5 mm weit sind. Bei geringeren Rißbreiten sind dünnflüssigere Injektionslösungen bevorzugt.

Die Viskosität der vermischten Wasserglas/Härterlösung bei der Verarbeitungstemperatur sollte in einem Bereich liegen, daß die Lösung gut in die Risse und gegebenenfalls dahinterliegendes Erdreich oder Hohlräume eindringen kann. Günstig sind Viskositäten im Bereich von etwa 1 bis etwa 300 mPa·s (bestimmbar nach Brookfield). Viskositäten kleiner als 200 mPa·s, beispielsweise im Bereich von 2 bis 100 mPa·s, sind besonders günstig. Die Viskosität hängt von der Konzentration und dem Modul der

- 10 -

Wasserglaslösung ab. Bekanntermaßen bewirken hohe Module und hohe Konzentrationen hohe Viskositäten.

Die Steuerung der Zuführung der Wasserglas- und der Härterlösung in den Packer ist dann besonders einfach zu regeln, wenn man die Konzentrationen der beiden Lösungen so einstellt, daß jeweils gleiche Volumenteile der beiden Lösungen miteinander vermischt werden müssen. Je nach Packerkonstruktion und Pumpenauslegung sind jedoch auch andere Volumenverhältnisse möglich. Die technisch realistische Spanne der Volumenverhältnisse liegt zwischen etwa 10:1 und etwa 1:1. Prinzipiell kann man die Wasserglas- und die Härterlösung zuerst vermischen und dann über eine einzige Schlauchleitung in den Packer einspeisen. Dabei ist es jedoch schwierig, einerseits eine Gelbildung in der Schlauchleitung zu vermeiden und andererseits nach Injektion der Lösung in die Schadstelle eine rasche Gelbildung zu erzielen. Verarbeitungstechnisch ist es daher einfacher, wenn auch apparativ aufwendiger, die Wasserglas- und die Härterlösung durch getrennte Schlauchleitungen in den Packer einzuspeisen und erst im Packer selbst oder vorzugsweise unmittelbar nach Austritt aus dem Packer miteinander zu vermischen. Selbstverständlich setzt dies eine entsprechende Konstruktion des Packers voraus, wie beispielsweise in Abbildung 2 wiedergegeben.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Wasserglas/Härterlösungen haben den Vorteil, bereits im unreagierten Zustand weitgehend umweltneutral zu sein. Die entstehenden Gele stellen elastische Weichgele oder Hartgele dar. Feststoffreiche Gele (Hartgele) sind besonders resistent gegen Verformung durch Austrocknung und zeigen weniger Schrumpf. Sie sind weitgehend unempfindlich gegen Änderungen der Bauwerksfeuchte.

-11-

Die erfindungsgemäßen Systeme aus Wasserglas und Härterlösung haben den Vorteil, daß sich das Zeitintervall bis zur Gelbildung und damit die Verarbeitungszeit gut reproduzierbar einstellen läßt. Nach Ablauf der Gelbildungszeit erfolgt die Gelbildung zuverlässig und rasch. Hierdurch ist eine hohe Verarbeitungssicherheit bei kurzer Taktzeit gegeben. Es ist nicht erforderlich, die Injektionslösungen zu erwärmen. Die Gele härten bei den üblicherweise angetroffenen Temperaturen zuverlässig aus.

- 12 -

# Beispiele

Im Folgenden wird eine Reihe von Wasserglas/Härtersystemen beschrieben, die zu den erfindungsgemäß angestrebten Gelbildungszeiten führen. Alle Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent.

Als Wasserglaslösungen können eingesetzt werden (Handelsprodukte der Firma Henkel KGaA, Düsseldorf):

Na-Wasserglas HK 30	mit 22,39 % SiO <sub>2</sub> und 5,83 % Na <sub>2</sub> O
	Gewichtsverhältnis $SiO_2$ zu $Na_2O = 3,84$
Na-Wasserglas 37/40	mit 27,01 % SiO <sub>2</sub> und 7,99 % Na <sub>2</sub> O
	Gewichtsverhältnis $SiO_2$ zu $Na_2O = 3,38$
Na-Wasserglas 43/45	mit 31,32 % SiO <sub>2</sub> und 10,10 % Na <sub>2</sub> O
	Gewichtsverhältnis $SiO_2$ zu $Na_2O = 3,10$
Na-Wasserglas 48/50	mit 33,36 % SiO <sub>2</sub> und 12,10 % Na <sub>2</sub> O
	Gewichtsverhältnis SiO <sub>2</sub> zu Na <sub>2</sub> O = 2,76
K-Wasserglas 40	mit 27,53 % SiO <sub>2</sub> und 13,17 % K <sub>2</sub> O
	Gewichtsverhältnis SiO <sub>2</sub> zu K <sub>2</sub> O = 2,09

Die drei letztgenannten Wasserglastypen sind sehr viskos. Sie müssen mit Wasser verdünnt werden, um gut pumpfähige Lösungen zu erhalten. Als Wasser wurde generell vollentsalztes Wasser verwendet.

# Beispiele für Injektionslösungen:

Die Wasserglas- und die Härterlösung wurden in einem Becherglas rasch miteinender vermischt und die Zeit bis zur Gelbildung (Festwerden der Lösung) bestimmt.

# Injektionslösungen für Weichgele:

Beispiel Nr.	Wasserglaslösung	Härterlösung	Gelbildungszeit
		,	bei 25 °C
Beisp. 1	50,0 g Na-Wasserglas	71,0 g Wasser	150 Sekunden
	37/40	4,2 g Na-Hdrogencarbonat	
	41,5 g Wasser	7,3 g 40 %-ige Glyoxallösung	
Beisp. 2	50,0 g Na-Wasserglas	71,0 g Wasser	70 Sekunden
	37/40	4,8 g Na-Hdrogencarbonat	
	41,5 g Wasser	7,3 g 40 %-ige Glyoxallösung	
Beisp. 3	50,0 g Na-Wasserglas	71,0 g Wasser	60 Sekunden
!	37/40	4,9 g Na-Hdrogencarbonat	
ļ	41,5 g Wasser	7,3 g 40 %-ige Glyoxallösung	
	(78,2 ml Lösung)	(78,1 ml Lösung)	
Beisp. 4	50,0 g Na-Wasserglas	71,0 g Wasser	50 Sekunden
	37/40	5,0 g Na-Hdrogencarbonat	
	41,5 g Wasser	7,3 g 40 %-ige Glyoxallösung	

- 14 -

# Injektionslösungen für Hartgele

Als Hilfsstoffe wurden zusätzlich eingesetzt:

Glucopon<sup>R</sup> 215 CS:C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-1,5-Glucosid (Handelsprodukt der Henkel KGaA) als 20 %-ige Lösung

Triton<sup>R</sup> BG 10: Zucker-Fettalkohol-Acetal (Handelsprodukt von Union Carbide) als 17,5 %ige Lösung

Mit Ausnahme von Beispiel 9 wurden die Gelbildungsversuche bei 23 °C durchgeführt.

Beispiel	Wasserglaslösung	Härter	Gelbildungszeit
Nr.			
Beisp. 5	100,0 g Na-Wasserglas HK 30	5,7 g Glycerintriacetat	120 Sekunden: steif
	0,2 g Glucopon 215 CS	2,8 g Propylencarbonat	210 Sekunden:
			Hartgel
Beisp. 6	100,0 g Na-Wasserglas 37/40	6,8 g Glycerintriacetat	180 Sekunden: steif
	0,2 g Triton BG 10	3,4 g Propylencarbonat	275 Sekunden:
			Hartgel
Beisp. 7	100,0 g Na-Wasserglas 37/40	5,1 g Glycerintriacetat	110 Sekunden: steif
	0,2 g Triton BG 10	5,1 g Propylencarbonat	130 Sekunden:
			Hartgel
Beisp. 8	100,0 g K-Wasserglas 40 1)	5,1 g Glycerintriacetat	60 Sekunden: steif
	0,2 g Glucopon 215 CS	5,1 g Propylencarbonat	390 Sekunden:
			Hartgel
Beisp. 9	100,0 g Na-Wasserglas 37/40	5,1 g Glycerintriacetat	Beginn der Gelbil-
2)	0,2 g Triton BG 10	5,1 g Propylencarbonat	dung
	(Volumen: 74,2 ml)	(Volumen: 9,2 ml)	nach 75 Sekunden
			bei 25 °C

- 16 -

Verdünnung vor dem Einwiegen: 534,0 g K-Wasserglas 40 wurden mit 16,6 g
 Wasser verdünnt. Man erhält eine Lösung mit 26,73 % SiO<sub>2</sub> und 12,79 % K<sub>2</sub>O.
 Hiervon wurden für Beispiel 8 100 g eingesetzt.

2) Das Beispiel zeigt ein Wasserglas/Härtersystem, das im Volumenverhältnis 8:1 injiziert werden kann.

## Beispiel 10

Wasserglaslösung: 100,0 g Na-Wasserglas 37/40

0,2 g Triton BG 10

zusammen 74,2 ml

Härterlösung:

7,2 g Glycerintriacetat

3,6 g Propylencarbonat

zusammen 9,2 ml

Wasserglas- und Härterlösung der genannten Zusammensetzung wurden im Volumenverhältnis 8: 1 rasch gemischt (die Zeit bis zur Gelbildung beträgt 150 Sekunden). 85 g der gemischten Lösung wurden sofort mit 300 g Quarzsand F 32 intensiv vermischt, so daß die gesamte Luft entweichen konnte. Es wurde ein fester Körper erhalten, der nur einen sehr geringen Schrumpf zeigte. Das Beispiel belegt, daß beim Eintritt der Injektionslösung in das Erdreich die Bildung eines stabilen festen Körpers zu erwarten ist.

# Bezugszeichenliste

- 10 = Haftmörtel
- 11 = Bohrkanal
- 12 = anstehender Boden
- 13 = injizierter Boden
- 14 = RiB
- 15 = Beton / Mauerwerk
- 16 = Verpreßnippel
- 17 = Flachmutter
- 18 = Rohrhülse
- 19 = Rohrhülse mit Gewinde
- 20 = Gummischlauch
- 21 = Bund
- 22 = Scheibe mit 2 Bohrungen

- 18 -

#### Patentansprüche

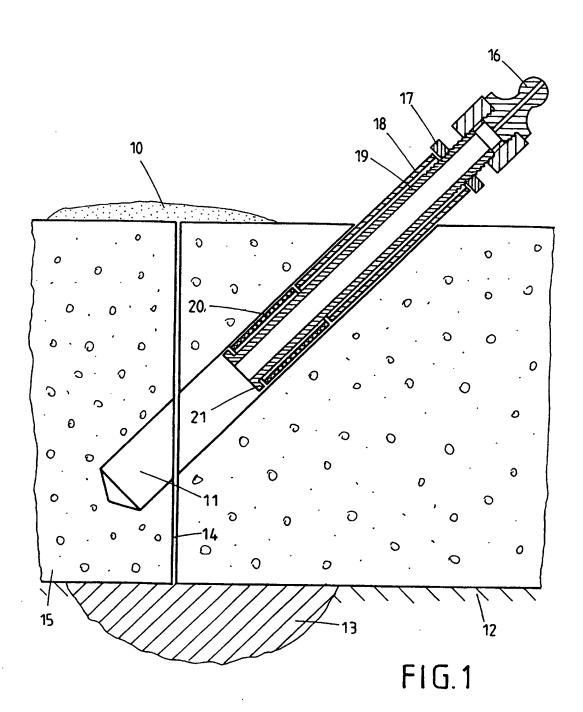
- 1. Verfahren zur Abdichtung von Bauteilen, wobei man mindestens eine Bohrung in das Bauteil einbringt, die den oder die Risse schneidet, in die einzelnen Bohrungen einen Packer so einführt, daß vor dem Packer ein Hohlraum verbleibt, der eine Verbindung zu dem Riß oder den Rissen hat, und aus dem Packer eine gelbildende Flüssigkeit in den Hohlraum vor dem Packer und in den Riß oder die Risse injiziert, dadurch gekennzeichnet, daß als gelbildende Flüssigkeit eine Wasserglaslösung eingesetzt wird, die im Packer selbst, vor dem Einspeisen in den Packer oder beim Austreten aus dem Packer mit Estern oder mit einer wäßrigen Härterlösung vermischt wird, die eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält: Alkalimetall-Aluminat, Salze von Erdalkalimetall-Kationen, saure wasserlösliche Salze, Glyoxal, organische Säuren oder deren Verbindungen, die Hydroxidionen zu binden vermögen.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserglaslösung eine Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung mit einem Feststoffanteil im Bereich von 2 bis 40 Gew.-% darstellt und einen Modul (= Molverhältnis SiO<sub>2</sub>: M<sub>2</sub>O, M = Alkalimetall) im Bereich von 2 bis 5 aufweist.
- Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren wasserlöslichen Salze ausgewählt sind aus Hydrogenphosphaten, Dihydrogenphosphaten, Hydrogensulfaten und/oder Hydrogencarbonaten.

- 19 -

- 4. Verfahren, nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester ausgewählt sind aus Carbonsäureestern und Kohlensäureestern.
- Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Härterlösung Alkalimetall-Aluminat in einer Menge enthält, daß in der vermischten Wasserglas/Härterlösung das Molverhältnis SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich von 5 bis 100 liegt.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Feststoffgehalts der Wasserglaslösung zum Wirkstoffgehalt der Härterlösung im Bereich von 100 : 2 bis 100 : 100 liegt und daß der Feststoffgehalt der vermischten Wasserglas- und Härterlösung im Bereich zwischen 2 und 50 Gew.-% liegt.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserglas/Härterlösung nach dem Vermischen eine SiO<sub>2</sub>Konzentration im Bereich von 1 bis 30 Gew.-% aufweist.
- 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wasserglas- und die Härterlösung durch getrennte Zuleitungen in den Packer einspeist und innerhalb des Packers oder beim Austritt aus dem Packer vermischt.

- 20 -

 Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelierzeit der vermischten Wasserglas/Härterlösung im Bereich von 15 Sekunden bis 5 Minuten liegt.



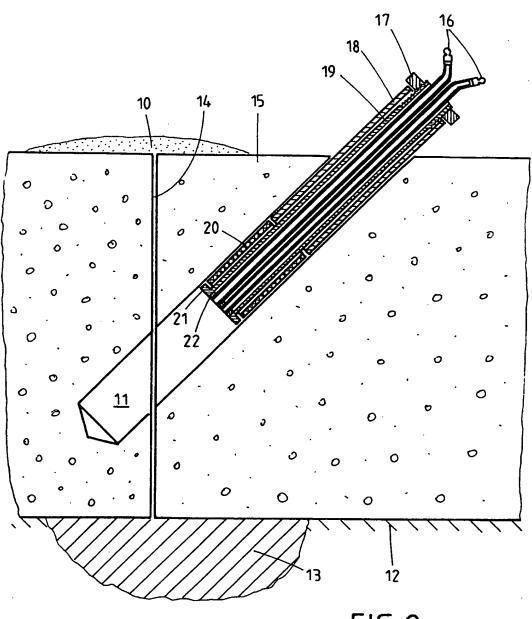


FIG.2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int tional Application No PCT/EP 98/03830

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C04B28/26 C04B41/50			
According to	o International Patent Classification(IPC) or to both national classifica	tion and IPC		
	SEARCHED			
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification ${\tt C04B}$	n symbols)		
	tion searched other than minimum documentation to the extent that su			
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	ee and, where practical, search terms used)		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.	
X	EP 0 760 353 A (SCHANZE RUDOLF) 5 March 1997 see page 2 - page 3 see page 6, line 22 - line 31 see example 1		1,2,4	
X	DE 35 38 791 A (WEBAC CHEMIE GMBH 7 May 1987 see page 3, line 25 - line 40; cl 1,5,15; example 1		1,8	
X	US 5 431 728 A (FROUIN LAURENT E 11 July 1995 see column 1, line 61 - column 3, claim 24	·	1,3,5	
	-	·/ <b></b>		
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.	
° Special ca	ategories of cited documents:	"T" later document published after the inter	mational filing date	
"A" docume	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but	
1	document but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot		
which citatio	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publicationdate of another on or other special reason (as specified)	carnot be considered hovel or carnot involve an inventive step when the do- "Y" document of particular relevance; the carnot be considered to involve an in	cument is taken alone claimed invention	
other	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filling date but	document is combined with one or ma ments, such combination being obvious in the art.	ore other such docu-	
later ti	han the priority date claimed	"&" document member of the same patent		
	actual completion of the international search  7 November 1998	Oate of mailing of the International sea 26/11/1998	rch report	
ļ	mailing address of the ISA	<del></del>		
TAGING GING	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer		
	Ni 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni. Fax: (+31-70) 340-3016  Rauscher, M			

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. 1 tonal Application No PCT/EP 98/03830

		PCT/EP 98	/ 03830
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
X	US 5 017 233 A (GOUVENOT DANIEL) 21 May 1991 see claim 6		1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9813 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 98-141244 XP002084651 & JP 10 017865 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) , 20 January 1998 see abstract		1,3
A	DE 36 00 760 A (RUHRKOHLE AG) 8 January 1987 see column 2		1
	·		
	, i		
		•	1

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Inter onal Application No PCT/EP 98/03830

		T			
Patent documer cited in search rep		Publication date		atent family member(s)	Publication date
EP 0760353	A	05-03-1997	JP US	9118873 A 5795104 A	06-05-1997 18-08-1998
DE 3538791	Α	07-05-1987	NONE	# - +	
US 5431728	Α	11-07-1995	FR	2697830 A	13-05-1994
			BR	9304691 A	14-06-1994
			CA	2102820 A	13-05-1994
			EP	0597735 A	18-05-1994
			JP	7330416 A	19-12-1995
			PL	301023 A	16-05-1994
US 5017233	Α	21-05-1991	 FR	2585698 A	06 <b>-</b> 02-1987
			CS	8705113 A	15-03-1988
			CS	8605803 A	15-03-1988
			CY	1712 A	06-05-1994
			DK	364886 A	02-02-1987
			EP	0213030 A	04-03-1987
			HK	88893 A	03-09-1993
			JP	1723023 C	24-12-1992
			JP	4006753 B	06-02-1992
			JP	62089791 A	24-04-1987
			US	4762443 A	09-08-1988
DE 3600760	Α	08-01-1987	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int :Jonales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03830

A VI ACCI	EIZEDHING DEC ANNELGUNGGOGGENGTANDEG		
IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C04B28/26 C04B41/50		
Nach der in	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		<del></del>
<del></del>	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	No. 1	
IPK 6	CO4B	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
L			
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
l			
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
	•	•	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabi	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
		o da in Dougla ( Norming Inden 1 ene	Sett. Alispidali Ni.
X	EP 0 760 353 A (SCHANZE RUDOLF)		1,2,4
	5. März 1997		
	siehe Seite 2 - Seite 3		•
	siehe Seite 6, Zeile 22 - Zeile 3	31	
	siehe Beispiel 1	-	
		•	
Ιx	DE 35 38 791 A (WEBAC CHEMIE GMBH	1)	1,8
	7. Mai 1987	• •	1,0
	siehe Seite 3, Zeile 25 - Zeile 4	10.	
	Ansprüche 1,5,15; Beispiel 1	ιυ,	
	Allspi delle 1,5,15, betspiel 1		
X	US 5 431 728 A (FROUIN LAURENT E	ET AL)	1 2 5
^	11. Juli 1995	II AL)	1,3,5
		2 7-47-	
	siehe Spalte 1, Zeile 61 - Spalte	e 3, Zeile	•
	40; Anspruch 24		·
		,	
}	-	-/	
V 18/6	And Variable military many sized day 5 and 10 and 1		
1   X   110	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem	internationalen Anmeldedatum
"A" Veröffe:	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.	oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht	worden ist und mit der
1	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kolldiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips	oder der ihr zugrundeliegenden
Anmel	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist	
"L" Veröffer	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlich	thung nicht als neu oder auf
ander	en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden	erfinderischer Tätigkeit beruhend betra	
soli od auscei	er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer Tätigk	uung; die oeanspruchte Enindung eit beruhend betrachtet
"O" Veröffe	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffentlichung mit	einer oder mehreren anderen
l eiue R	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann	naheliegend ist
dem b	eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben	Patentlamilie ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re-	cherchenberichts
1	7. November 1998	26/11/1998	
<b></b>			
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
1	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fex: (+31-70) 340-3016	Rauscher, M	
1	1 West ( +01-10) 0-10-00 10	1	

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intt. :Ionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03830

C /5		98/03830
Kategorie*	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 017 233 A (GOUVENOT DANIEL) 21. Mai 1991 siehe Anspruch 6	1
x	DATABASE WPI Section Ch, Week 9813 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 98-141244 XP002084651 & JP 10 017865 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) , 20. Januar 1998 siehe Zusammenfassung	1,3
A	DE 36 00 760 A (RUHRKOHLE AG) 8. Januar 1987 siehe Spalte 2	1
	,	

1

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onates Aktenzeichen
PCT/EP 98/03830

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
ΕP	0760353	Α	05-03-1997	JP US	9118873 A 5795104 A	06-05-1997 18-08-1998
DE	3538791	A	07-05-1987	KEIN	E	
US	5431728	Α	11-07-1995	FR BR CA EP JP PL	2697830 A 9304691 A 2102820 A 0597735 A 7330416 A 301023 A	13-05-1994 14-06-1994 13-05-1994 18-05-1994 19-12-1995 16-05-1994
US	5017233	<b>A</b>	21-05-1991	FR CS CY DK EP HK JP JP JP	2585698 A 8705113 A 8605803 A 1712 A 364886 A 0213030 A 88893 A 1723023 C 4006753 B 62089791 A 4762443 A	06-02-1987 15-03-1988 15-03-1988 06-05-1994 02-02-1987 04-03-1987 03-09-1993 24-12-1992 06-02-1992 24-04-1987 09-08-1988
DE	3600760	Α	08-01-1987	KEIN	E	